

1762

#3  
8-8-02

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **YONEHARA, Hisatomo**

Serial No.: 09/960,401

Filed: September 24, 2001

P.T.O. Confirmation No.: 5630

For: **METHOD OF PRODUCING COLOR FILTER**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Date: August 2, 2002

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2000-294108, filed September 27, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

Donald W. Hanson  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 27,133

DWH/cwd

Atty. Docket No. 011275  
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

TECHNOLOGY CENTER 1700

AUG - 5 2002

RECEIVED



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

558-11389-11393

US #3  
7-1-02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 9月27日

出願番号  
Application Number:

特願2000-294108

出願人  
Applicant(s):

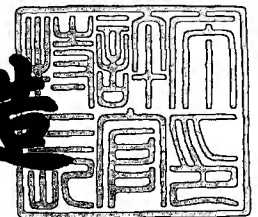
大日本インキ化学工業株式会社

RECEIVED  
AUG-6 2002  
TECHNOLOGY CENTER 1700

2001年 9月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3083947

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX000325

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 5/20  
B41J 2/01

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市千成 1 - 1 - 1

【氏名】 米原 祥友

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03-5203-7758

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物及びカラーフィルター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 色材、(b) カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有するインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物。

【請求項 2】 (b) アミノ樹脂が、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸と、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、及びヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である請求項 1 に記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物。

【請求項 3】 (b) アミノ樹脂が、メラミン、ベンゾグアナミン、及び(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸から成る群から選ばれる少なくとも一つのトリアジン系化合物と、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、及びヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である請求項 1 に記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物。

【請求項 4】 エネルギー線が、熱線である請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物。

【請求項 5】 エネルギー線が、波長 200～500 nm の光である請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物を使用してなるカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はエネルギー線硬化性着色組成物及びそれを用いたカラーフィルターに

関する。更に詳しくは、塗料、印刷インキ、それらを用いた着色表示板、あるいはカラープルーフ等の如き基板上に着色画像を形成させた物、特にカラー液晶ディスプレイ、カラスキャナー、固体撮像素子等に用いられるカラーフィルター等の如き、インクジェット法によるパターン形成工程を経た後の耐久性を要求される用途に好適なエネルギー線硬化性着色組成物及びこれを用いた耐久性に優れたカラーフィルターに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、顔料、染料等の色材を用いたエネルギー線硬化性着色組成物の一つとして、①バインダー樹脂溶液に色材を分散又は溶解した着色組成物に、光重合性モノマー、光重合開始剤を添加した光硬化性着色組成物や②熱硬化性樹脂に色材を分散又は溶解した熱硬化性着色組成物が知られており、これを基材上にインクジェット法を用いて塗布して、着色パターンを形成させた後、光や熱のエネルギー線を照射することで、着色パターンを固着する着色画像形成方法が知られている。特にこれらエネルギー線硬化性着色組成物の利用分野の一つとして、カラー液晶ディスプレイ、カラスキャナー、固体撮像素子等に用いられるカラーフィルターがある。

#### 【0003】

カラーフィルターは、ブラックマトリックスと呼ばれる遮光薄膜を設けた透明基板上に、それぞれ赤、緑、青の光の3原色を選択的に透過するように、又は、シアン、マゼンタ、イエローの色の3原色を選択的に反射するように、色材を各画素部に配置することにより形成されている。

カラーフィルターの形成方法として、フォトリソグラフィー法、電着法、印刷法及びインクジェット法などが公知であり、現在、フォトリソグラフィー法が主流となっているが、これは、光硬化性組成物を基板に塗布し、パターン露光、次いで不要部分を溶解洗浄する工程を赤、青、緑又はシアン、マゼンタ、イエローに関して三工程を繰り返してカラーフィルターを形成する工程数の多い方法である。これに対し、画素である赤、青、緑又はシアン、マゼンタ、イエローを一工程で形成できるインクジェット法は工程数が少なく低コストであることから

、注目を集めている。

【 0 0 0 4 】

インクジェット法によるカラーフィルター形成法としては特開昭 5 9 - 7 5 2 0 5 号公報、特開昭 6 1 - 2 4 5 1 0 6 号公報、特開昭 6 3 - 2 9 4 5 0 3 号公報などが提案されているが、色材が染料系のため、耐熱性や耐薬品性に劣る。

それに対して、より高い耐熱性や耐薬品性を有する着色層を得る方法として樹脂と顔料を用いる方法が提案されている。例えば、特開平 5 - 2 2 4 0 0 7 号公報では、メラミン樹脂と着色剤とからなるインクジェットインキによるカラーフィルターが、特開平 8 - 1 7 1 0 1 0 号公報にはアクリルアミド系重合体を含む熱又は光硬化性インクジェットインキを用いたカラーフィルターが、特開平 1 0 - 1 7 8 1 3 号公報では、メラミン樹脂、ポリカルボン酸誘導体及びアミン系安定剤を主成分とするインクジェットインキを用いたカラーフィルターが開示されており、特開平 7 - 1 8 8 5 9 6 号公報には、熱硬化性樹脂と分散剤として特定のアミンを用いた熱硬化性インクジェット記録用インキが提案されている。

【 0 0 0 5 】

最近、LCD の大型化に伴い、カラーフィルター用材料に要求される特性としては、カラー液晶ディスプレイ製造工程に起因するものが多く、例えばITO などの透明電極の蒸着又はスパッタリング工程、焼成工程等で要求される耐熱性、洗浄工程や配向膜塗布工程等で要求される耐溶剤性、更に画像表示時にはカラーフィルターを透過した光が画像情報となるため耐光性も要求される。

【 0 0 0 6 】

樹脂として、アクリル系樹脂を用いた場合、200℃を超えると分解を起こしやすいといった欠点があった。これに対し、耐熱性向上を目的としてメラミン樹脂などの熱硬化性樹脂を用いるインクジェットインキが提案されているが（特開平 5 - 2 2 4 0 0 7 号公報）、これは硬化を促進する為に、一般に有機または無機酸やこれらのアミン塩やアンモニウム塩などが硬化促進剤として併用されており、これらが不純物として膜中に残存し、ITO 透明電極形成時にスパッタリング装置を汚染したり、あるいは一液性インキを形成するとインキのポットライフが短くなるなどの欠点を有する。

【0007】

即ち、透明電極の蒸着時、スパッタリング時あるいは焼成時の温度の高温化に伴い、より高い耐熱性あるいは熱による色変化のないエネルギー線硬化性組成物が求められてきている。そこでこのような背景のもと、良好な耐熱性や耐溶剤性等の塗膜物性を示し、且つカラーフィルターや液晶の性能低下を引き起こす様な不純物の残存しないインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、上記したように保存安定性が極めて良く、インクジェット法によって得られる塗膜は、耐熱性、耐溶剤性または耐薬品性、中でも耐熱性に優れ、実用性の高いインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物及びそれを用いたカラーフィルターを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、色材及びバインダー樹脂を含有するインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物及びそれを使用してなるカラーフィルターにおいて、バインダー樹脂として、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を用いることで、エネルギー線硬化性着色組成物の保存安定性が良く、得られる塗膜の耐熱性が高いインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物、及び色材の透明性及び色純度に優れたカラーフィルターが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明は、

(1) (a) 色材、(b) カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有するインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物と

【0011】

(2) (b) アミノ樹脂が、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸と、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、及びヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である上記(1)に記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物と、

【0012】

(3) (b) アミノ樹脂が、メラミン、ベンゾグアナミン、及び(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸から成る群から選ばれる少なくとも一つのトリアジン系化合物と、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、及びヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である上記(1)に記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物と、

【0013】

(4) エネルギー線が、熱線である上記(1)～(3)のいずれか1つに記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物と、

【0014】

(5) エネルギー線が、波長200～500nmの光である上記(1)～(3)のいずれか1つに記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物と、

【0015】

(6) 上記(1)～(5)のいずれか1つに記載のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物を使用してなるカラーフィルターとを含むものである。

【0016】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明は、色材とバインダー樹脂とを含有するインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物において、バインダー樹脂が、(b)カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂であることを特徴とする。

【0017】



一般に、アミノ樹脂は、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、グアナミン系化合物等のアミノ化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド化合物とを、縮合させることで得ることができる。また、該縮合生成物を、エーテル化用アルコールを用いてエーテル化せしめることによっても得ることができる。

## 【0018】

本発明において用いられるアミノ化合物としては、特に限定はないが、例えば、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、2-、3-又は4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸、2-、3-又は4-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-フェノール等が挙げられる。中でも、メラミン、ベンゾグアナミン、又は(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸が、保存安定性や耐熱性の面から特に好ましい。

## 【0019】

また、本発明において用いられるアルデヒド化合物としては、特に限定はないが、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキザール、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、2-、3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒド；トリオキサン、パラホルムアルデヒドのようなホルムアルデヒド縮合体；ホルムアルデヒド水溶液のような水溶液；メチルヘミホルマール、*n*-ブチルヘミホルマール又はイソブチルヘミホルマール等が挙げられる。中でも、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドが耐熱性の面から特に好ましい。また、これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

## 【0020】

本発明は、アミノ樹脂が、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有することを特徴とするので、カルボキシル基やフェノール性水酸基を持たないアミノ樹脂用原料アミノ化合物が、例えば、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、

アセトグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン等であるときは、用いるアルデヒド化合物が少なくともカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有することが必須であり、この時のアルデヒド化合物としては、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、2-、3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒド等が好ましい。

## 【0021】

一方、アミノ樹脂用原料アミノ化合物が2-、3-又は4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）安息香酸や2-、3-又は4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-フェノールのようにカルボキシル基やフェノール性水酸基を有する場合は、用いるアルデヒド化合物に特に限定はなく、上記例示の化合物を用いることができる。

## 【0022】

また、本発明のアミノ樹脂は単一のアミノ化合物と単一のアルデヒド化合物との縮合で得られるもののみならず、各種混合して縮合、製造し、用いることもできる。この場合、アミノ化合物又はアルデヒド化合物の少なくとも1種が少なくとも1つのカルボキシル基又はフェノール性水酸基を含有しておれば良い。例えば、ベンゾグアナミンと4-（4，6-ジアミノ-1，3，5-トリアジン-2-イル）安息香酸を所望の比率にて混合し、ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドとグリオキシル酸の所望比の混合物と縮合することもできる。このように原料のアミノ化合物及び／又はアルデヒド化合物を複数使用することで、得られるアミノ樹脂の酸価を調整し、エネルギー線硬化性着色組成物の溶剤に対する溶解性を制御することができる。

## 【0023】

本発明において用いられるエーテル化用アルコールは、主として、原料であるアミノ化合物と、アルデヒド化合物とからの縮合反応生成物を安定化せしめるために有用である。これらは特に限定はないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、シクロヘキサノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、メチルイソブチルカルピノール、ベンジルアルコール

、フルフリルアルコール、*n*-オクタノール、*sec*-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール又はアリルアルコール等のような、炭素数1～8なる種々のアルコール類；

【0024】

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*iso*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル又はジプロピレングリコールモノメチルエーテルの如き、各種のエーテルアルコール類；

【0025】あるいはケトブタノール、ジアセトンアルコール又はアセトイン等のような、種々のケトンアルコール等が挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。中でも、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールが、反応性、コストならびに得られるアミノ樹脂の架橋性等の面から、特に好ましい。

【0026】

本発明において用いられる、(b)アミノ樹脂を得るには、例えば、特開平9-143169号公報、特開平8-176249号公報、特開平9-208821号公報、特開平10-140015号公報等に記載の製造方法に従い、アミノ化合物1.0モルに対し、アルデヒド化合物が1.5～8モルとなるような割合で、しかも、エーテル化用アルコールが3～20モルとなるような割合で反応せしめればよい。また、この時、公知慣用の溶剤を用いることができる。

【0027】

アミノ樹脂用原料であるアミノ化合物及び／又はアルデヒド化合物を2種以上併用する場合、その割合に特に制限はないが、酸価が低すぎると、水系溶剤への溶解性が劣り、また、熱硬化時のカルボキシル基又はフェノール性水酸基による

触媒作用が低下するし、一方、酸価が高すぎると硬化後の耐水性に劣る。従って、該アミノ樹脂の酸価として20～250mg KOH/gの範囲となるように組成を調整することが好ましい。

【0028】

また、当該(b)アミノ樹脂を調製するためには、公知慣用の種々の製造方法を利用し採用することが出来る。即ち、例えば、

(1) エーテル化用アルコールにアルデヒド化合物を加えた溶液に対し、アミノ化合物を加え、必要に応じて酸性触媒の存在下、50～140℃なる温度にて、20分間～7時間反応せしめ、縮合反応ならびにエーテル化反応を同時に行なうというような方法や、

【0029】

(2) アルデヒド化合物とアミノ化合物とを加えた溶液に対し、pH8～10なる範囲内でメチロール化を行い、次にエーテル化用アルコールの存在下で、pH2～6なる範囲内でアルキルエーテル化を行うというような方法や、

【0030】

(3) エーテル化用アルコールにアルデヒド化合物を加えた溶液に、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン及びスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアミノ化合物を加え、縮合反応及びエーテル化反応の途中で、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸及び/又は(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-フェノールを加える方法や、

【0031】

(4) エーテル化用アルコールに、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキザール、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド及び2-,3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアルデヒド化合物を加え、次いで尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン、スピログア

ナミン、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸、及び(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-フェノールよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアミノ化合物を加え、縮合反応及びエーテル化反応を行う方法、等が挙げられる。

【0032】

また、当該(b)アミノ樹脂中に導入されたカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を、アンモニア又は有機アミン等のような種々の揮発性塩基で、完全中和又は部分中和して、水又は水と水可溶性溶媒との混合物に溶解又は分散化することも可能である。

【0033】

中和に用いられる上記有機アミンとして特に制限はないが、具体的には、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン又はトリエチルアミン等の、アルキルアミン類；N-メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノエタノール、N, N-ジエチルアミノエタノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミン等の、ヒドロキシルアミン類；エチレンジアミン又はジエチレントリアミン等の、多価アミン類等が挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0034】

本発明の(b)アミノ樹脂は、熱硬化性バインダー樹脂として使用するが、更に溶剤への溶解性を調整するため、アクリル等の重合体を共存させることができる。水系の溶剤を用いる場合はカルボキシル基を含有することが好ましい。

アクリル等の重合体は公知慣用の重合体が使用でき、一般に、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合して用いることができる。これらのエチレン性不飽和単量体としては、公知慣用のエチレン性不飽和単量体を使用することができる。

【0035】

具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル

、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ドコシル等の(メタ)アクリル酸エステル(尚、本特許中(メタ)アクリルの記載は、アクリルまたはメタクリルとして用いる。)；

## 【0036】

(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等の脂環式のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、テトラヒドロフルフリルアルコールと $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸ベンゾイルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル等の芳香環を有する(メタ)アクリル酸エステル；

## 【0037】

(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリセロール等のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、ラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール基を有する(メタ)アクリル酸エステル；

## 【0038】

(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル等；(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ラクトン変性(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ビニルシク

ロヘキセンオキシド等の脂環式エポキシ単量体及び分子中に 2 個以上の脂環エポキシ基を有する化合物と分子中に 1 個の重合性不飽和二重結合と 1 個の脂環エポキシ基と反応性を有する基とを合わせ持つ化合物とを反応せしめて得られるグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体；

## 【 0 0 3 9 】

フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、フマル酸メチルエチル、フマル酸メチルブチル、イタコン酸メチルエチル等の不飽和ジカルボン酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン誘導体；ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、ジメチルブタジエン等のジエン系化合物；塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニルやハロゲン化ビニリデン；

## 【 0 0 4 0 】

メチルビニルケトン、ブチルビニルケトン等の不飽和ケトン；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル；アクリルアミドやそのアルキド置換アミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド；

## 【 0 0 4 1 】

フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレンもしくはヘキサフルオロプロピレンの如きフッ素含有 $\alpha$ -オレフィン類；またはトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルもしくはヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルの如き（パー）フルオロアルキル基の炭素数が 1 から 1 8 なる（パー）フルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテル類；

## 【 0 0 4 2 】

2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ヘプタデカフルオロ

デシル（メタ）アクリレートもしくはパーフルオロエチルオキシエチル（メタ）アクリレートの如き（パー）フルオロアルキル基の炭素数が1から18なる（パー）フルオロアルキル（メタ）アクリレート類等のフッ素含有エチレン性不飽和単量体；

【0043】

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシリル基含有（メタ）アクリレート；、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートもしくはN，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のN，N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和単量体は、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0044】

また、カルボキシル基を含有するアクリル等の重合体を製造するには、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を、上記、エチレン性不飽和単量体と共重合させれば良く、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の具体例として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クマロン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如きエチレン性不飽和モノー及びジ-カルボン酸類；マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステルもしくはイタコン酸モノアルキルエステル；等が挙げられる。

【0045】

エチレン性不飽和単量体の共重合形態も特に制限はなく、ラジカル重合開始剤の存在下、付加重合によるランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよく、また共重合方法も塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等公知の重合方法が用いられる。

【0046】

使用するラジカル重合開始剤としては、例えば、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス-（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビス-（4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオ



キシピバレート、1, 1'-ビス-(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、*t*-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物及び過酸化水素等が挙げられる。また、ラジカル重合開始剤として有機過酸化物を用いる場合には、還元剤と共に用いてレドックス型開始剤としてもよい。また、これら共重合体の製造時においては、公知慣用の溶媒を用いることもできる。

## 【0047】

これらアクリル等の重合体を(b)アミノ樹脂と共存させ、バインダー樹脂として使用する場合、バインダー樹脂中の(b)アミノ樹脂の割合が少ないと硬化塗膜の耐熱性が劣り、色材の結晶型変化や結晶成長が起こり、色の明度の変化(透明性)や色度の低下をもたらす。従って、全バインダー樹脂中の(b)アミノ樹脂の割合は、10重量%以上の範囲が好ましく、特に20重量%以上の範囲が好ましい。

## 【0048】

次に、本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物は、上記の(b)アミノ樹脂と共に、染料や顔料等の(a)色材を含有する。色材としては、耐熱性、耐光性の面から顔料が好適に用いられる。

## 【0049】

本発明で用いられる染料としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編、昭和45年刊)、「色材工学ハンドブック」(色材協会編、朝倉書店、1989年刊)、「工業用色素の技術と市場」(シーエムシー、1983年刊)、「化学便覧応用化学編」(日本化学会編、丸善書店、1986年刊)に記載されているものが挙げられる。より具体的には、アゾ染料、金属鎖塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、インジゴ染料、キノリン染料、ニトロ系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、アジン染料、オキサジン染料、スクワリリウム色素等の染料が挙げられる。

## 【0050】

本発明で用いられる顔料としては、市販の顔料、及び、カラーインデックス便覧「最新顔料便覧日本顔料技術協会編、1977年刊」、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）等に記載されている顔料が利用できる。

【0051】

例えば、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム、カーボンブラック等の無機顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジスアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン顔料、ペリノン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、チオインジゴ顔料、ジケトピロロピロール系顔料等の有機顔料等が挙げられる。これらを単独又は混合して用いることができる。これらの顔料の中ではアントラキノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、フタロシアニン系顔料、ジオキサジン系顔料、カーボンブラックが特に好ましい。

【0052】

これらの具体例をカラーインデックス（C. I.）ナンバーで以下に示すが、これら例示の化合物のみに限定されないことは勿論である。

赤色顔料；C. I. ピグメントレッド9、C. I. ピグメントレッド97、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド168、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド180、C. I. ピグメントレッド192、C. I. ピグメントレッド215、C. I. ピグメントレッド216、C. I. ピグメントレッド217、C. I. ピグメントレッド220、C. I. ピグメントレッド223、C. I. ピグメントレッド224、C. I. ピグメントレッド226、C. I. ピグメントレッド227、C. I. ピグメントレッド228、C. I. ピグメントレッド240、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド48：1等；

【0053】

緑色顔料；C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36等；

【0054】

青色顔料；C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：6、C. I. ピグメントブルー22、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー64等；

【0055】

バイオレット顔料；C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントバイオレット30、C. I. ピグメントバイオレット37、C. I. ピグメントバイオレット40、C. I. ピグメントバイオレット50等；

【0056】

黄色顔料；C. I. ピグメントイエロー20、C. I. ピグメントイエロー24、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー86、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー109、C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメントイエロー117、C. I. ピグメントイエロー125、C. I. ピグメントイエロー137、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー147、C. I. ピグメントイエロー148、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー153、C. I. ピグメントイエロー154、C. I. ピグメントイエロー166、C. I. ピグメントイエロー168、C. I. ピグメントイエロー185等；

【0057】

黒色顔料；C. I. ピグメントブラック7等；である。

これらの（a）色材は、それぞれ単独でも、また2つ以上の色材を併用して用いることもできる。

【0058】

通常、（a）色材を分散させたインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物を作製する場合は、少なくとも上記した（a）色材と（b）バインダー樹脂に、溶剤を組み合わせて作製する。この色材を分散させた着色組成物を作製する際に用いられる溶剤としては、例えば、トルエンやキシレン、メトキシベンゼ

ン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶剤、

【0059】

ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、N，N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、アニリン、ピリジン等の窒素化合物系溶剤、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルとカルバミン酸エチルの48：52の混合物のようなカルバミン酸エステル、水等が挙げられる。また、本発明のアミノ樹脂は親水性でもあるので、水または水を主成分とする溶剤を用いることも有効な手法である。

これら溶剤は、沸点が80℃～200℃のものを選択するのが好ましく、これらの溶剤は単独もしくは混合して用いられる。

【0060】

また、色材を分散させて着色組成物を作成する場合に、更に分散剤を用いることも可能である。ここで、色材分散の際に使用可能な分散剤としては特に限定なく、公知慣用の分散剤を用いられる。具体的には、界面活性剤、顔料の中間体、染料の中間体、ポリエステル系化合物、ポリアミド系化合物やポリウレタン系化合物のような樹脂型分散剤等が挙げられる。

【0061】

この樹脂型分散剤の市販品としては、例えばディスパービック130、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック170、エフカ46、エフカ47、ソルスパース32550、ソルスパース24000、アジスパーPB811、アジスパーPB814等が挙げられる。また、アクリル系、ポリエチレン系のような樹脂型分散剤等も使用可能である。

【 0 0 6 2 】

(a) 色材はエネルギー線硬化性着色組成物中の全固体に対して 1 0 ~ 7 0 重量%の範囲が好適に用いられる。分散剤を併用する場合、分散剤は (a) 色材に対して、5 ~ 5 0 重量%の範囲が推奨される。

【 0 0 6 3 】

顔料の平均粒径は 0 . 0 0 5 ~ 3  $\mu$  m の範囲にあるのが好ましい。より好ましくは 0 . 0 1 ~ 1  $\mu$  m である。平均粒径がこれ以下であるとチクソトロピーがでやすく良好な塗布性が得られず、また、これより大きいと塗膜の透明性に欠けるようになる。このような粒径にするためには、ボールミル、サンドミル、ピーズミル、3 本ロール、ペイントシエーカー、アトライター、分散攪拌機、超音波等の分散処理が有効である。

【 0 0 6 4 】

本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物は、エネルギー線が熱線の場合はそれ自身が熱硬化性樹脂となる。本発明のアミノ樹脂は、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を含有するので、硬化促進剤を併用する必要がなく、硬化後に残存する硬化促進剤に起因する不純物を含有しないという長所を有する。

【 0 0 6 5 】

エネルギー線が波長 2 0 0 ~ 5 0 0 n m の光線の場合は、上記の (a) 色材、および (b) カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂に加えて、(c) 光硬化性樹脂、及び (d) 光重合開始剤が併用して用いられる。

【 0 0 6 6 】

(c) 光硬化性樹脂とは、紫外線や可視光線等の照射により重合又は架橋反応可能な官能基を有する化合物であり、中でも代表的なものにラジカル重合系化合物、カチオン重合系化合物が挙げられる。具体的には、(メタ) アクリル化合物、マレイミド化合物、ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシド化合物、オキセタン化合物、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、クロトン酸エステル、N - ビニルピロリドン、スチレン誘導体、桂皮酸エステルの如き芳香族モ

ノマー、N-ビニルイミダゾール等が挙げられる。中でも分子中にラジカル重合性二重結合を有する化合物（以下、光硬化性化合物と略称する）が推奨される。

【0067】

これらを具体的に以下に例示するが、これら例示の化合物に限定されるものではない。

本発明に用いられる光硬化性化合物の中で、（メタ）アクリル化合物としては、例えば、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）シアヌレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート；

【0068】

フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応物等；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAのポリエトキシジオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオール類と有機ポリイソシアネート類（例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）と水酸基含有（メタ）アクリレート類（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等）の反応物等；

【0069】

多塩基酸化合物又はその無水物（例えば、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、

イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びこれらの無水物等）とポリオール類（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等）との反応物であるポリエステルポリオール類と（メタ）アクリル酸との反応物等が挙げられる。

## 【0070】

マレイミド化合物としては、脂肪族基によってマレイミド基が結合された化合物が好ましく、具体的には、N-ヘキシルマレイミドやN, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドドデカンのようなアルキル又はアルキルエーテルマレイミド、エチレングリコールビス（マレイミドアセテート）、ポリ（テトラメチレングリコール）ビス（マレイミドアセテート）、テトラ（エチレングリコール変性）ペンタエリスリトールテトラ（マレイミドアセテート）等のマレイミドカルボン酸（ポリ）アルキレングリコールエステル、ビス（2-マレイミドエチル）カーボネート等のカーボネートマレイミド、イソホロンビスウレタンビス（N-エチルマレイミド）等のウレタンマレイミド等が挙げられる。

## 【0071】

ビニル化合物としては、酢酸ビニル、ケイ皮酸ビニル、N-ビニルホルムアルデヒド等が挙げられる。

## 【0072】

ビニルエーテル化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、シクロブチルメチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールメチルビニルエーテル等が挙げられる。

## 【0073】

スチレン誘導体としては、スチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

## 【 0 0 7 4 】

これらの中でも、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、N，N' - 4，9 - ジオキサ - 1，12 - ビスマレイミドドデカン、エチレングリコールビス（マレイミドアセテート）、ポリ（テトラメチレングリコール）ビス（マレイミドアセテート）、（エチレングリコール変性）ペンタエリスリトールテトラ（マレイミドアセテート）、ビス（2 - マレイミドエチル）カーボネート、イソホロンビスウレタンビス（N - エチルマレイミド）等の、多官能（メタ）アクリレート類や多官能マレイミド類が、紫外線や可視光線等の照射時における硬化の点で特に好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

これらの光硬化性化合物は、単独または混合して使用してもよく、その使用割合としては、特に限定されるものではないが、本発明のアミノ樹脂に対し 25 ～ 150 重量% で使用するのが好ましい。150 重量% を越えると、本発明の目的とする耐熱性が低下し、一方、25 重量% 以下では、所望する塗膜物性を有する硬化塗膜が得られ難くなり好ましくない。

## 【 0 0 7 6 】

本発明で使用する光重合開始剤は、光により解離してラジカルを発生するような光重合開始剤が使用でき、かかる光重合開始剤としては公知慣用のものが用いられる。

本発明に用いられる（d）光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、3，3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、4，4' - ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4，4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4，4 - ジクロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、3，3'，4，4' - テトラ（t - ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；キサントン、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2，4 - ジエチルチオキサントン、2，4 - ジメチルチオキサントン、チオキサントン - 4 - スルホン酸等のキサントン、チオ



キサントン類；

【0077】

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のアシロインエーテル類；ベンジル、ジアセチル等の $\alpha$ -ジケトン類；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、*p*-トリルジスルフィド等のスルフィド類；4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル等の安息香酸類；

【0078】

3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、

【0079】

1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- $\beta$ -メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、2-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2

ー（*o*-ベンゾイル）オキシム、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）ケトン、

【0080】

*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-（*o*-クロロフェニル）-4，5-ジフェニルイミダゾリル2量体、2，4-ビス-トリクロロメチル-6-〔ジ-（エトキシカルボニルメチル）アミノ〕フェニル-S-トリアジン、2，4-ビス-トリクロロメチル-6-（4-エトキシ）フェニル-S-トリアジン、2，4-ビス-トリクロロメチル-6-（3-ブロモ-4-エトキシ）フェニル-S-トリアジンアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 $\beta$ -クロルアントラキノン、

【0081】

アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンジルアセトフェノン、2，6-ビス（*p*-アジドベンジリデン）シクロヘキサン、2，6-ビス（*p*-アジドベンジリデン）-4-メチルシクロヘキサノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、*n*-フェニルチオアクリドン、4，4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインの他、エオシン、メチレンブルー等の光還元性の色素とアスコルピン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組み合わせ等が挙げられる。

【0082】

また上記の市販光重合開始剤の商品名としては、Irgacure-184、同149、同261、同369、同500、同651、同784、同819、同907、同1116、同1664、同1700、同1800、同1850、同2959、同4043、Darocur-1173（チバスペシャルティーケミカルズ社製）、ルシリンTPO（BASF社製）、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA（日本化薬（株）製）、VICURE-10、同55（STAUFFER Co. LTD製）、TRIGONALP1

(AKZO Co. LTD製)、SANDORY 1000 (SANDOZ Co. LTD製)、DEAP (APJOHN Co. LTD製)、QUANTACURE-PDO、同ITX、同EPD (WARD BLEKINSOP Co. LTD製) 等が挙げられる。

#### 【0083】

また上記光重合開始剤に公知慣用の光増感剤を併用することもできる。本発明に用いられる光増感剤としては、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含磷化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物等が挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上を組み合わせることもできる。その使用割合としては特に限定されるものではないが、組成物中の光硬化性化合物に対して0.1～30重量%使用するのが好ましく、中でも1～20重量%使用するのが好ましい。0.1重量%以下では感度が低下し、30重量%を越えると結晶の析出、塗膜物性の劣化等を引き起こすため好ましくない。

#### 【0084】

本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物は、上記諸成分を混合することにより得られる。このとき、適当な溶媒を使用する事ができ、溶媒としては、上記各成分と反応しないものであれば、特に限定されるものではなく、(a)色材を分散させた着色組成物を作製する際に使用する各種溶剤等が用いられる。またこれらは、単独あるいは2種以上を組み合わせることもできる。この場合、全成分を同じ溶媒にて調整してもよいし、必要に応じて各成分を異種の溶媒にて調合して2つ以上の溶液とし、これらの溶液を混合して本発明のエネルギー線硬化性着色組成物の溶液を調製してもよい。

#### 【0085】

この時、インクジェットヘッドからの吐出性の面から、エネルギー線硬化性着色組成物の粘度を50mPa・s以下に調整することが好ましく、特に10mPa・s以下の粘度が推奨される。このために、溶剂量としては、全固形分1重量部あたり、1～19重量部の範囲が用いられる。

#### 【0086】

かくして得られる本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成

物は、一液で保存安定性に優れるものであり、更にカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を使用しているため、水系または非水系の溶剤を用いたインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物を構成できる。更に、画素形成後の焼成工程においては、アミノ樹脂の熱架橋反応により架橋構造が生成し、耐熱性や耐溶剤性が向上できる。

## 【 0 0 8 7 】

本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物は、更に必要に応じて、本発明の目的を逸脱しない範囲、とりわけ保存安定性、耐熱性、耐溶剤性等を保持できる範囲内で、他の成分を含有してもよい。このような他の成分としては、公知慣用のカップリング剤や酸化防止剤、安定剤、充填剤、シリコン系、フッ素系、アクリル系等の各種レベリング剤、水系溶媒への溶解性の調整の目的で多価カルボン酸及びその無水物、また光硬化後残存したカルボキシル基を熱反応により消失する目的でエポキシ化合物等を添加することができる。

## 【 0 0 8 8 】

本発明に用いられるカップリング剤とは、無機材料と有機材料において化学的に両者を結び付ける、あるいは化学的反応を伴って親和性を改善し、複合系材料の機能を高める化合物である。代表的なカップリング剤としては、シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウム系化合物が挙げられる。

## 【 0 0 8 9 】

具体的には、例えばシランカップリング剤としては、 $\gamma$  - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$  - (2 - アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン； $\gamma$  - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン； $\gamma$  - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$  - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン； $\gamma$  - メルカプトプロピルトリメトキシシラン；ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン；トリメトキシシリル安息香酸； $\gamma$  - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等やこれらシランカップリング剤等からなるオリゴマーやポリマー類、等が挙げられる。

## 【 0 0 9 0 】

チタンカップリング剤としては、例えば、テトラ - イソプロポキシチタン、テ

トラー $n$ -ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラステアロキシチタン、ジ-イソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタン、テトラキス(2-エチルヘキサンチオラト)チタン、トリー $n$ -ブトキシチタンモノステアレート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、

## 【0091】

テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

## 【0092】

アルミニウムカップリング剤としては、例えば、アルミニウムイソプロピレート、モノ $sec$ -ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム $sec$ -ブチレート、アルミニウムエチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート等が挙げられる。

## 【0093】

中でも、種々の基体に対して特に優れた平滑性、接着性、耐水性及び耐溶剤性を与える点で、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。これらのカップリング剤は、単独または混合して使用してもよい。

## 【0094】

これらカップリング剤の配合量は、上記(b)アミノ樹脂100重量部当たり0.1~30重量部の範囲であり、好ましくは0.5~20重量部である。カップリング剤の配合量が0.1重量部以下では、形成される塗膜の平滑性ならびに基体との接着性、耐水性及び耐溶剤性が不十分であり、また30重量部を越えると接着性の向上は望めなく、更に形成される塗膜のエネルギー線硬化性が低下するため好ましくない。

## 【0095】

更に本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物は、エポキシ化合物、多価カルボン酸及びその酸無水物を添加することができる。

エポキシ化合物としては、例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA・ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂や各種グリコール、アルキレンオキシド変性エポキシ樹脂、グリシジル基含有アクリル樹脂、脂環式エポキシ基含有アクリル樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上組み合わせも用いることができる。

## 【0096】

多価カルボン酸及びその酸無水物として代表的なものとしては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサンカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂環式多価カルボン酸及びフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸；

## 【0097】

無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸等の脂肪酸ジカルボン酸無水物；1，2，3，4－ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテート、グリセリントリストリメテート等のエステル基含有酸無水物、等が挙げられる。

## 【0098】

更に、無色カルボン酸無水物からなる市販のエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。具体例としては、アデカハードナーEH-700〔商品名（以下同じ）旭電化工業（株）製〕、リカシッド-HH、同MH-700〔新日本理化（株）製〕、エピキニ126、同YH-306、同DX-126〔油化シェルエポキシ（株）製〕等が挙げられる。

## 【0099】

更に、多価カルボン酸及びその酸無水物として、分子中に2個以上のカルボキシル基またはその無水物を有する樹脂も好適に用いられる。具体的には、例えば、カルボキシル基を有するウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ラクトン変性ポリエステル樹脂、ポリエステルアミド樹脂、アルキド樹脂、ポリエーテル樹脂、変性ポリエーテル樹脂、ポリチオエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ変性樹脂、シリコン樹脂、またはフッ素樹脂、あるいはその酸無水物等が挙げられる。

上記に示した多価カルボン酸及び多価カルボン酸無水物は、1種単独でも2種以上組み合わせても用いることができる。

## 【0100】

上記のようにして調製した本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物を基体表面にインクジェット法によって、カラーフィルターパターンを形成し、そしてエネルギー線の照射、すなわち波長200～500nmの光照

射および／または熱処理により硬化させることで所望のパターニングされた塗膜を得ることができる。

#### 【0101】

本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物の溶液を基体表面に塗布する方法は、公知慣用のインクジェット手法を用いることができる。インクジェット方式としては、エネルギー発生素子として電気熱変換体を用いたバブルジェット方式、または圧電素子を用いたピエゾジェット方式等が使用可能である。

#### 【0102】

着色パターンを形成するには、まず、ブラックマトリックスが形成された基板にインクジェット手法により本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物をヘッドから吐出し行う。ブラックマトリックスは公知の形成方法、すなわち、スパッタリングもしくは蒸着法により金属薄膜を形成し、フォトリソグラフィ工程によりパターニングする方法、黒色樹脂組成物を用いてフォトリソグラフィ工程によりパターニングする方法、インクジェット手法により形成する方法などが適用できる。このとき、インクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物の性状により、ブラックマトリックスに親水化处理、疎水化处理あるいは撥油化处理を施すこともできる。更に、前述のカップリング剤などの接着助剤で基板表面処理を施すことも接着力向上手段として有効であり、必要に応じて行うことができる。また、基板はインクジェットインキ受理層が設けられていてもよい。

#### 【0103】

カラーフィルターの形成法として一例を示すと、ブラックマトリックスが形成された基板上にインクジェット手法により本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物をヘッドから吐出し、ついで光照射、熱処理あるいは光照射と熱処理の両方を行ってパターン部のインキを硬化させる。次いで、必要に応じて保護膜を形成し、更に必要に応じて、ポストバークを行った後、ITOなどの透明導電性電極を形成する方法が挙げられる。但し、ここに示した手法に限定されるものではない。



## 【0104】

インクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物の熱硬化に用いられる熱線源としては、ホットプレート、電気オーブン、赤外線加熱炉など、公知慣用の熱線源を使用することができる。加熱温度としては150～300℃の範囲が推奨される。150℃以下では熱硬化が不十分な為、膜強度、耐溶剤性及び耐アルカリ性に劣り、300℃以上では、過度の体積収縮が起こり、基板に対する密着性や精度に問題が生じやすい。

## 【0105】

インクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物の光硬化に用いられる光源としては紫外線から可視光線が好ましく、中でも、200～500nmの波長の光源が好ましい。これらの光源として、経済的理由から、特に紫外線の使用が推奨される。紫外光または可視光の発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、Nd-YAGレーザーを用いたTHGやFHG光レーザー等が挙げられる。光硬化条件は用いる光源の種類、光重合開始剤の種類や量の影響を受け、一概に決められないが、生産性の面から、100～3000 J/m<sup>2</sup>の範囲が推奨される。光硬化と熱硬化を併用する場合、上記の熱硬化条件が適用される。

## 【0106】

本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物は、カラー液晶ディスプレイ、カラスキャナ、固体撮像素子等に用いられるカラーフィルターに好適に用いることができる。

カラーフィルターは、ブラックマトリックスと呼ばれる遮光薄膜を設けた透明基板上に、それぞれ赤、緑、青の光の3原色を選択的に透過、又はシアン、マゼンタ、イエローの色の3原色を選択的に反射するように、色材を各画素部に配置することにより形成されている。

## 【0107】

本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物は、上記の方法

を用いて、インクジェット方式により複数の異なった色を同時に基板上形成し、露光および／または焼き付けを行うという簡単な工程で、赤、緑、青の光の3原色、又は、シアン、マゼンタ、イエローの色の3原色、及び遮光に用いられる黒等の各着色画素を形成することができる。本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物を使用することにより、耐熱性、耐溶剤性ならびに耐薬品性に優れたカラーフィルターを製造することができる。

【0108】

【実施例】

次に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、以下において、部及び％は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。作成した塗膜についての性能試験は以下の方法を用いた。

【0109】

<性能試験及び評価基準>

《保存安定性》

インクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物を40℃で24時間保存した際の粘度を測定し、初期粘度に対する変化率が10％未満のものを○、10％以上のものを×とした。なお粘度測定はトキメック社製E型粘度計を用いて行った。

【0110】

《硬化条件》

光硬化条件：インクジェット法によりパターンを形成し、次いで110℃で10分乾燥した後、高圧水銀灯で1000 J/m<sup>2</sup>露光し、硬化させた。

熱硬化条件：インクジェット法によりパターンを形成し、次いで110℃で10分乾燥した後、200℃のオーブン中で30分硬化させた。

アフターバーク：光または熱硬化において、いずれも、230℃で15分、アフターバークを行った。

【0111】

《塗膜物性評価》

耐熱性－１：ガラス板上にインクジェット法で塗布し硬化させた塗膜を、280℃で30分加熱し、加熱前後の色調における透明性（Y値）の変化で評価した。この時の変化率の差 $\Delta Y$ が0.5未満のものを○、0.5以上のものを×とした。なお色度測定はオリンパス製顕微分光測定装置OSP-SP200を用いて行った。

## 【0112】

耐熱性－２：ガラス板上にインクジェット法で塗布し硬化させた塗膜を、280℃で30分加熱し、加熱前後の最大光線透過率の変化で評価した。この時の変化率が5%未満のものを○、5%以上のものを×とした。

## 【0113】

耐薬品性－１：ガラス板上にインクジェット法で塗布し硬化させた塗膜を用いて、23℃のN-メチル-2-ピロリドン中に30分間浸漬した後、液浸漬部分の境界面を観察し、境界線が目視により確認できる場合を×、できないものを○とした。

## 【0114】

耐薬品性－２：ガラス板上にインクジェット法で塗布し硬化させた塗膜を、ラビングテスター〔太平理化工業（株）〕を用い、25℃の条件下、100g荷重にてアセトンでラビングし、下地のガラス基板に達するまでのラビング回数を評価した。この時のラビング回数が25回未満のものを×、25以上100回未満を○、100回以上を◎とした。

## 【0115】

## 製造例－１〔カルボキシル基を有するアミノ樹脂の調整〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに12.3%の水を含有する2-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）安息香酸131.7部、37%ホルムアルデヒド水溶液202.8部、n-ブタノール222.3部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ115℃に加熱した油浴中に浸漬した。15分後に均一溶液となり、還流を開始した。2時間反応を継続した後、 $5.33 \times 10^4$  Paの減圧下で3時間を要して水及び過剰のホルムアルデヒドを留去した。

## 【0116】

次いで、水及びn-ブタノールを留去した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以後PGMAcと略記する）を加えて冷却し、更にPGMAcを加えて、不揮発分（107.5℃、1時間乾燥後の残留樹脂重量%）40.0%に調整した。樹脂固形分の酸価（試料1g中に存在する酸分を規定の方法に基き、中和するのに要した水酸化カリウムのミリグラム数）が94.6mg KOH/gのカルボキシル基を有するアミノ樹脂（A-1）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量；Mnが2150、分散度；Mw/Mnが5.12であった。

## 【0117】

## 製造例-2〔カルボキシル基を有するアミノ樹脂の調整〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにベンゾグアナミン37.4部、50%グリオキシル酸水溶液118.4部、n-ブタノール88.8部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ115℃に加熱した油浴中に浸漬した。15分後に均一溶液となり、還流を開始した。1時間反応を継続した後、 $5.33 \times 10^4$  Paの減圧下で4時間を要して水及び過剰のホルムアルデヒドを留去した。次いで、水及びn-ブタノールを留去した後、PGMAcを加えて冷却し、更にPGMAcを加えて、不揮発分40.0%に調整した。樹脂固形分の酸価が136mg KOH/gのカルボキシル基を有するアミノ樹脂（A-2）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量；Mnが1624、分散度；Mw/Mnが1.28であった。

## 【0118】

## 製造例-3〔フェノール性水酸基を有するアミノ樹脂の調整〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにベンゾグアナミン18.7部、p-ヒドロキシベンズアルデヒド48.8部、n-ブタノール88.8部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ125℃に加熱した油浴中に浸漬した。20分後に均一溶液となった。同温度に於いて24時間反応を継続した。反応後、 $5.33 \times 10^4$  Paの減圧下でn-ブタノールを留去した後、得られた固体をn-ヘキサン/酢酸エチル（2/1）の混合溶液で洗浄して、過剰のp-ヒ

ドロキシベンズアルデヒドを除去した。PGMAcを加えて冷却し、更にPGMAcを加えて、不揮発分40.0%に調整した。樹脂固形分の酸価が85.2mg KOH/gのフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂(A-3)を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量; Mnが4000、分散度; Mw/Mnが3.26であった。

## 【0119】

## 製造例-4 [カルボキシル基を有するアクリル樹脂の調製]

温度計、環流冷却管、攪拌機及び窒素ガス導入口を備えた四つ口フラスコに、PGMAc 425.0部を仕込み、攪拌しながら90℃まで昇温したのち、メタクリル酸(以下MAAと略記する)42.8部、ベンジルメタクリレート(以下BzMAと略記する)286.1部、PGMAc 96.0部及びトープチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート(以下P-Oと略記する)16.5部との混合溶解物を1時間かけて滴下した。滴下終了後90℃にて2時間保持したのち、P-O 1.7部を加え、更に同温度で7時間反応させ、樹脂固形分の酸価が84.0mg KOH/gのカルボキシル基を有するアクリル樹脂(A-4)の溶液を得た。得られた樹脂溶液の不揮発分は39.7%、ポリスチレン換算のMnは9500、分散度Mw/Mnは2.07であった。

## 【0120】

## 実施例1

0.5mmφのジルコニアビーズを仕込んだ高速分散機「TSG-6H」(五十嵐機械製造製)を用い、製造例1で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂溶液(A-1)25.0部、C.I.ピグメントレッド254を8.0部、分散剤; アジスパーPB814を2.5部、PGMAc 64.5部からなる分散液を2000 $\text{m}^{-1}$ の回転数で8時間分散を行い、赤色顔料分散液を得た。次に、上記の赤色顔料分散液100部に対し、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(以下DPHAと略記する)7.0部、イルガキュア#369を0.3部、を加え混合した後、孔径1.0 $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、本発明のインクジェット記録用光硬化性着色組成物(R-1)を得た。得られたインクジェット記録用光硬化性着色組成物(R-1)25gをガラス容器中に移して密閉し、40℃に

て24時間保存し、性能試験の方法に従い、保存安定性を評価した。この結果、保存安定性は良好であった。

#### 【0121】

次に、インクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-1）を、ピエゾジェット方式のヘッドを用いて塗布した後、110℃で10分間予備乾燥して赤色パターン塗膜を形成させた。得られた塗膜パターンを、高圧水銀灯を用いて1000 J/m<sup>2</sup>を露光した。得られた塗膜パターンは、230℃で15分のアフターバークの後、性能試験の項目に従って評価を行った。これらの評価結果を表1に示す。この結果、耐熱性及び耐薬品性に優れたカラーフィルター用赤色パターンが得られた。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜X線回折を測定したところ、赤色顔料の結晶型変化及び結晶径の増加は観測されなかった。

#### 【0122】

##### 実施例2

実施例1において使用したアミノ樹脂（A-1）を製造例2で得られたアミノ樹脂（A-2）に変える以外は実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-2）を得た。次に、得られたインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-2）25gをガラス容器中に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した。この結果、保存安定性は良好であった。

#### 【0123】

次に、得られたインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-2）を用いてガラス基板上に実施例1と同様に塗膜を形成させた。実施例1と同様に露光、アフターバークを行った後、性能試験項目に従って評価した。これらの評価結果を表1に示した。この結果、耐熱性及び耐薬品性に優れたカラーフィルター用赤色パターンが得られた。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜X線回折を測定したところ、赤色顔料の結晶型変化及び結晶径の増加は観測されなかった。

#### 【0124】

##### 実施例3

実施例1において使用したアミノ樹脂（A-1）を、製造例3で得られたアミ

ノ樹脂（A-3）に変える以外は実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-3）を得た。次に、インクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-3）25gをガラス容器中に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した。この結果、保存安定性は良好であった。

#### 【0125】

次に、得られたインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-3）を用いてガラス基板上に実施例1と同様に塗膜を形成させた。実施例1と同様に露光、アフターバークを行った後、性能試験項目に従って評価した。これらの評価結果は表1に示した。この結果、耐熱性及び耐薬品性に優れたカラーフィルター用赤色パターンが得られた。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜X線回折を測定したところ、赤色顔料の結晶型変化及び結晶径の増加は観測されなかった。

#### 【0126】

##### 実施例4

実施例1において使用したアミノ樹脂（A-1）25部を、製造例1で得られたアミノ樹脂（A-1）12.5部と製造例4で得られたアクリル樹脂（A-4）12.5部の混合物に変える以外は実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-4）を得た。実施例1と同様にして、保存安定性及び塗膜の諸物性を評価し、評価結果を表1に示した。

この結果、組成物の保存安定性は良好で、なおかつ耐熱性及び耐薬品性に優れたカラーフィルター用赤色パターンが得られた。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜X線回折を測定したところ、赤色顔料の結晶型変化及び結晶径の増加は観測されなかった。

#### 【0127】

##### 実施例5

実施例1において使用した光硬化性樹脂DPHAを、ペンタエリスリトールトリアクリレート（以下PETAと略記する）に変える以外は実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R-5）を得た。実施例1と同様にして保存安定性及び塗膜の諸物性を評価し、評価結果を表1に示し

た。

この結果、組成物の保存安定性は良好で、なおかつ耐熱性及び耐薬品性に優れたカラーフィルター用赤色パターンが得られた。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜X線回折を測定したところ、赤色顔料の結晶型変化及び結晶径の増加は観測されなかった。

#### 【 0 1 2 8 】

##### 実施例 6

実施例 1 において使用した光硬化性樹脂 D P H A を、ポリ（テトラメチレングリコール）ビス（マレイミドアセテート）〔ポリ（テトラメチレングリコール）の平均分子量 2 5 0 〕（以下 M I A 2 5 0 と略記する）に変える以外は実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R - 6）を得た。実施例 1 と同様にして保存安定性及び塗膜の諸物性を評価し、評価結果を表 1 に示した。

この結果、組成物の保存安定性は良好で、なおかつ耐熱性及び耐薬品性に優れたカラーフィルター用赤色パターンが得られた。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜X線回折を測定したところ、赤色顔料の結晶型変化及び結晶径の増加は観測されなかった。

#### 【 0 1 2 9 】

##### 比較例 1

実施例 1 において使用したアミノ樹脂（A - 1）を、製造例 4 で得られたアクリル樹脂（A - 4）に変える以外は実施例 1 と同様にして、本比較用のインクジェット記録用光硬化性着色組成物（R - 7）を得た。実施例 1 と同様にして保存安定性及び塗膜の諸物性を評価し、評価結果を表 1 に示した。

この結果、保存安定性は良好であるものの、得られた塗膜は耐熱性及び耐薬品性に劣るものであった。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜X線回折を測定したところ、赤色顔料の結晶粒子が増大していることが確認できた。

以上、実施例 1 ～ 6 と比較して、アクリル樹脂のみをバインダー樹脂として用いた場合は、耐熱性及び耐薬品性に劣ることが明らかである。

#### 【 0 1 3 0 】



【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
	光 硬 化 性 樹 脂 の 組 成						
アミノ樹脂溶液	A-1 25.0	A-2 25.0	A-3 25.0	A-1 12.5	A-1 25.0	A-1 25.0	R-7
アクリル樹脂溶液	—	—	—	A-4 12.5	—	—	A-4 25.0
赤色顔料分散液	100	100	100	100	100	100	100
光硬化性樹脂	DPHA 7.0	DPHA 7.0	DPHA 7.0	DPHA 7.0	PETA 7.0	MIA250 7.0	DPHA 7.0
Irg-#369	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	塗 膜 性 能						
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性-1	◎	○	○	◎	◎	◎	×
耐熱性-2	◎	○	○	◎	◎	◎	×
耐熱試験後の 塗膜外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	微小波肌
耐薬品性-1	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性-2	○	○	○	○	○	○	×

【0131】

表中の数字は、全て重量部を表す。

D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

P E T A : ペンタエリスリトールトリアクリレート

M I A 2 5 0 : ポリ (テトラメチレングリコール) ビス (マレイミドアセテート)  
【ポリ (テトラメチレングリコール) の平均分子量 2 5 0】

I r g # 3 6 9 : イルガキュア # 3 6 9

【0132】

#### 実施例 7

0. 5 mm  $\phi$  のジルコニアビーズを仕込んだ高速分散機「T S G - 6 H」(五十嵐機械製造製)を用い、製造例 1 で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂溶液 (A - 1) 2 5 . 0 部、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 6 を 8 . 0 部、分散剤 ; ディスパービック 1 6 3 を 2 . 5 部、P G M A c 6 4 . 5 部からなる分散液を  $2000\text{ m}^{-1}$  の回転数で 8 時間分散を行い、次いで、孔径  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、本発明のインクジェット記録用熱硬化性着色組成物 (B - 1) を得た。得られたインクジェット記録用熱硬化性着色組成物 (B - 1) 2 5 g をガラス容器中に移して密閉し、 $40^{\circ}\text{C}$  にて 2 4 時間保存し、性能試験の方法に従い、保存安定性を評価した。この結果、保存安定性は良好であった。

【0133】

次に、インクジェット記録用熱硬化性着色組成物 (B - 1) を、ピエゾジェット方式のヘッドを用いて塗布した後、 $110^{\circ}\text{C}$  で 1 0 分間予備乾燥して青色パターン塗膜を形成させた。得られた塗膜パターンを、 $200^{\circ}\text{C}$  のオープン中で 3 0 分硬化させた。得られた塗膜パターンは、 $230^{\circ}\text{C}$  で 1 5 分のアフターバークの後、性能試験の項目に従って評価を行った。

これらの評価結果は耐熱性 - 1 ;  $\odot$ 、耐熱性 - 2 ;  $\odot$ 、耐熱試験後の塗膜外観 ; 良好、耐薬品性 - 1 ;  $\bigcirc$ 、耐薬品性 - 2 ;  $\bigcirc$  であり、耐熱性及び耐薬品性に優れたカラーフィルター用青色パターンが得られた。また、耐熱試験後の塗膜の吸収スペクトル及び薄膜 X 線回折を測定したところ、青色顔料の結晶型変化及び結晶径の増加は観測されなかった。

【0134】

## 比較例 2

実施例 7 において、製造例 1 で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂溶液 (A-1) 25.0 部の代わりに、メラミン樹脂〔大日本インキ化学工業 (株) 製、スーパーベッカミン J-820-60 (n-ブタノール/キシレン溶液)〕を 25.0 部用いる以外は実施例 7 と同様にして本比較用のインクジェット記録用熱硬化性着色組成物 (B-2) を得た。比較例 2 においては青色顔料の分散性が悪く、ピエゾジェット方式のヘッドを用いて塗布する時に吐出性が悪く、ヘッドの目詰まりを生じた。そのために、性能試験の項目に従った評価は行わなかった。

以上、実施例 7 の本発明のカルボキシル基を有するアミノ樹脂溶液を用いたインクジェット記録用熱硬化性着色組成物に比して、メラミン樹脂を用いたインクジェット記録用熱硬化性着色組成物の性能が劣ることは明らかである。

【 0 1 3 5 】

## 【発明の効果】

本発明のインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物はバインダー樹脂としてカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を用いることで、保存安定性が極めて良く、インクジェット法によりパターン形成に優れ、且つ耐熱性、耐溶剤性または耐薬品性、中でも耐熱性に優れ、実用性の高いインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物及びそれを用いたカラーフィルターを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性が極めて良く、インクジェット法により着色パターンが簡便に得られ、且つ得られる塗膜は耐熱性、耐溶剤性または耐薬品性に優れ、実用性の高いインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物及びそれを用いたカラーフィルターを提供することにある。

【解決手段】 (a) 色材、(b) カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有するインクジェット記録用エネルギー線硬化性着色組成物及びカラーフィルター。

【選択図】 なし

特 2000-294108

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-294108	
受付番号	50001246577	
書類名	特許願	
担当官	第一担当上席	0090
作成日	平成12年 9月28日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 9月27日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 8 8 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏 名 大日本インキ化学工業株式会社